

SOME PARTICULARITIES OF ANTHOCYANIN ACCUMULATION IN *TAGETES* SP. FLOWERS

V.I. Deineka, M.Yu. Tretyakov, L.A. Deineka, V.N. Sorokopudov

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Accumulation of anthocyanins as well as xanthophylls in petals of *Tagetes* sp. has been investigated by means of spectrophotometric and chromatographic methods. It is established, that in petals of some *T. patula* varieties accumulation of anthocyanins reaches 150 mg per 100 g of fresh petals (as cyanidine 3-glucoside) and does not influence upon accumulation of xanthophylls that allows to consider marigold as a source of two classes of natural dyes: carotenoids and anthocyanins. Some features of sample preparation for anthocyanin assay are revealed.

Key words: anthocyanins, xanthophylls, accumulation, *Tagetes* sp. flowers, HPLC, spectrophotometry.

УДК:543.54+543.851

ТРИГЛИЦЕРИДЫ МАСЕЛ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ

В.И. Дейнека, И.С. Ефимова, А.В. Туртыгин, В.Н. Сорокопудов

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием исследован триглицеридный и рассчитан жирнокислотный состав масел семян некоторых растений семейства *Pinaceae*. Показано, что 5Z-, 9Z-, 12Z-октадекатриеновая (пиноленовая) кислота в количестве 20-30 моль % входит в состав триглицеридов большинства исследованных масел, причем триглицериды, содержащие более одного радикала, для этих масел не характерны. Установлено, что в ряде семян растений трибы сосновые возможно снижение содержания пиноленовой кислоты вплоть до полного отсутствия.

Ключевые слова: ВЭЖХ, масла семян, триглицериды, состав, *Pinaceae*.

Введение

Семейство *Pinaceae* насчитывает 10 – 11 родов и не менее 250 видов, по распространению почти нацело ограниченных северным полушарием [1]. Семейство делится на 3 трибы: пихтовые (*Abietae*), лиственничные (*Lariceae*) и сосновые (*Pinaceae*). В трибе пихтовые – 6 родов, среди которых пихта (*Abies*) и ель (*Picea*). В трибе лиственничные – 3 рода, среди которых лиственница (*Larix*) и кедр (*Cedrus*). Триба сосновые содержит род сосен (*Pinus*), среди которых имеется группа видов, объединенная в секцию *Cembra*, одну из древнейших в роде. В секцию *Cembra* включают несколько растений: сосну кедровую сибирскую (кедр сибирский) – *Pinus sibirica*; сосну кедровую корейскую (кедр корейский) – *P. koraiensis*; сосну кедровую европейскую (кедр европейский) – *P. cembra* и кедровый стланник (сосна кедровая стланниковая) – *P. pumila*. Именно кедр сибирский представляет наибольший интерес как источник растительного масла, которое в наше время поступает в аптеки от целого ряда производителей. Строго говоря, семена пиний (*P. pinea*) крупнее и считаются вкуснее «кедровых орешек», но по площадям естественного произрастания сосне сибирской нет равных.

Кедровое масло в настоящее время рассматривается как ценный питательный и лечебно-профилактический продукт [2]. Но, как отмечалось в работе [3], относительно жирнокислотного состава кедрового масла даже в научной литературе можно найти работы с невнятным или неверным определением октадекатриеновой кислоты. На сайте <http://www.siberiagoldenherbs.com/>, ориентированном на экспорт продукта, обоснование ценности масла начинается с названия, в котором кедровое масло рекламируется как продукт, обогащенный γ -линоленовой кислотой. Основная октадекатриеновая (пиноленовая) кислота масла содержит двойные связи в положениях 5, 9 и 12 [4], что лишь довольно близко к расположению двойных связей в γ -линоленовой кислоте (6Z-, 9Z-, 12Z-октадекатриеновой кислоте). Соответственно

ошибочно утверждение на другом сайте – о благоприятном, по современным представлениям, соотношении 1:4 для ω -3 и ω -6 жирных кислот в кедровом масле, поскольку в нем ω -3 кислот вообще нет. Ошибочно и утверждение о том, что кедровое масло многократно упоминается в Священном писании (речь идет о кедре ливанском). Впрочем, на сайте <http://www.pinenut.com/> приводится верная информация о жирнокислотном составе масла; наконец весьма интересно сообщение об исследовании, выполненном голландской фирмой Lipid Nutrition, показавшем способность кедрового масла подавлять аппетит, защищая организм от переедания.

Цель настоящей работы – исследование триглицеридного состава масел семян растений семейства сосновые методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Данная работа является продолжением серии исследований триглицеридного состава растительных масел белгородской флоры.

Экспериментальная часть

Для обращенно-фазовой ВЭЖХ использовали хроматографическую систему, составленную из насоса Altex 110А, крана-дозатора Rheodyne 7100 с петлей объемом 20 мкл, детектора RI 401 Waters. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали ПП Мультихром 1,5 (Ampersand Ltd. 2005). Хроматографические условия: колонка 250×4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм; подвижная фаза ацетонитрил – ацетон (10 : 90 об.) 1 мл/мин.

Масла экстрагировали ацетоном из семян, измельченных с кварцевым песком, в течение 30 мин. При определении времен удерживания триглицеридов первоначально использовали предварительную экстракцию гидрофильных составляющих ацетонитрилом.

Определение триглицеридного состава, расчет жирнокислотного состава масел выполняли по инкрементной модели [3]. Способ обозначения кислот и триглицеридов: Х – радикалы пиноленовой, Л – линолевой, О – олеиновой, П – пальмитиновой и С – стеариновой кислот; ХЛ₂ – триглицерид, содержащий радикалы пиноленовой и два радикала линолевой кислот без уточнения их положения в молекуле. В качестве образца сравнения использовали масло кедрового ореха (ООО ТПК «Ароматы жизни»).

Результаты и обсуждение

Типичные хроматограммы ряда исследованных масел представлены на рис. 1.

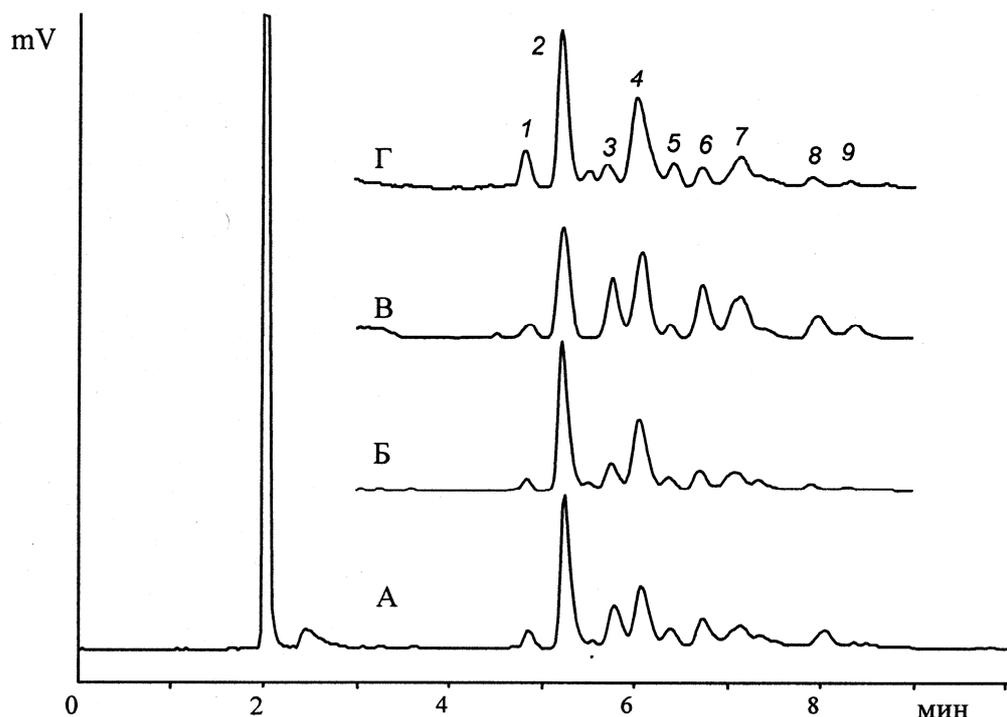


Рис. 1. Разделение триглицеридов масел семян некоторых растений семейства *Pinaceae*:

А – сосна обыкновенная, Б – ель обыкновенная, В – пихта сибирская,
Г – лиственница сибирская. Триглицериды: 1 – Х₂Л; 2 – ХЛ₂; 3 – Л₃; 4 – ХЛО;
5 – ХЛП; 6 – Л₂О; 7 – ХО₂+Л₂П; 8 – ЛО₂; 9 – ЛОП+Л₂С

Основным триглицеридом исследованных масел является ХЛ₂, конкуренцию ему составляют только триглицериды состава ХЛО, особенно при высокой доле олеиновой кислоты (табл.1). В данном отношении очевидно преимущество использованного в работе метода анализа триглицеридного состава. В работе [5], в которой исследовали позиционное распределение пиноленовой кислоты анализом продуктов частичного омыления триглицеридов, пришли к выводу о том, что положение 2 глицерина практически не ацилируется этой кислотой. По полученным в настоящей работе результатам можно утверждать, что для масел исследованных семян вообще маловероятно образование триглицеридов, содержащих более одного радикала пиноленовой кислоты.

Таблица 1

**Триглицеридный состав масел семян
некоторых растений семейства *Pinaceae***

| Вид триглицерида | Содержание триглицеридов, моль % | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----------------------------------|------|------|--------------|------|------|--------------|------|------|------|------|--------------|------|
| | <i>Abies</i> | | | <i>Picea</i> | | | <i>Pinus</i> | | | | | <i>Larix</i> | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Х ₂ Л | 0,3 | 3,1 | 2,7 | 2,2 | 11,7 | 2,0 | 1,8 | 0,6 | 3,4 | 0,4 | Сл. | 5,9 | 9,9 |
| ХЛ ₂ | 22,4 | 21,2 | 22,5 | 40,0 | 38,2 | 41,4 | 6,2 | 37,7 | 45,2 | 14,8 | 0,4 | 36,9 | 37,6 |
| ХЛО | 22,3 | 18,8 | 23,6 | 25,4 | 26,3 | 28,7 | 3,6 | 19,0 | 19,2 | 7,8 | 0,5 | 27,6 | 23,9 |
| ХЛП | 2,5 | 2,8 | 2,3 | 4,8 | 2,8 | 4,6 | 2,2 | 4,0 | 4,4 | 2,8 | 0,4 | 4,2 | 4,1 |
| ХО ₂ | 7,7 | 12,2 | 7,4 | 4,6 | 1,8 | 3,6 | 0,2 | 13,4 | 7,0 | 2,3 | 0,2 | 12,4 | 8,3 |
| Л ₃ | 14,2 | 11,0 | 12,5 | 8,2 | 9,8 | 7,7 | 32,0 | 8,7 | 10,7 | 33,5 | 17,3 | 6,5 | 5,1 |
| Л ₂ О | 15,5 | 12,2 | 13,3 | 6,3 | 5,2 | 6,5 | 25,5 | 7,9 | 7,4 | 20,9 | 28,6 | 4,1 | 5,5 |
| Л ₂ П | 6,8 | 2,8 | 7,4 | 6,8 | 2,6 | 3,5 | 7,1 | 1,1 | 0,9 | 3,6 | 6,6 | 0,3 | 2,8 |
| ЛО ₂ | 6,5 | 6,6 | 5,7 | 1,1 | 1,1 | 1,3 | 10,4 | 4,0 | 1,0 | 7,2 | 19,9 | 1,6 | 2,1 |
| ЛОП | 1,8 | 7,6 | 2,1 | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 4,4 | 1,9 | 0,1 | 2,5 | 9,0 | 0,2 | 0,7 |
| ЛП ₂ | Сл. | Сл. | Сл. | 0,1 | Сл. | Сл. | Сл. | 0,2 | Сл. | 0,6 | 2,0 | 0,2 | Сл. |
| О ₃ | Сл. | 1,6 | 0,5 | 0,1 | Сл. | Сл. | 2,7 | 1,5 | 0,7 | 0,6 | 5,9 | 0,1 | Сл. |

Примечание. 1 – fraseri, 2 – mayriana, 3 – sibirica, 4 – abies, 5 – canadensis, 6 – pungens, 7 – brutia, 8 – pumilla, 9 – sylvestris, 10, 11 – неизвестн., 12 – deciduas, 13 – leptolepis.

По жирнокислотному составу (табл. 2) большая часть исследованных масел близка к кедровому маслу [3]. Это неудивительно, поскольку пиноленовая кислота используется как своеобразный таксохимический маркер для хвойных растений [6]. В маслах семян елей и лиственниц найдено высокое содержание пиноленовой кислоты (порядка 30,0 моль %), что согласуется с результатами исследования 26 видов и сортов елей и 10 видов и сортов елей, представленных в работе [6]. Высокое содержание этой кислоты характерно и для масел семян пихт.

Таблица 2

**Жирнокислотный состав триглицеридов масел семян
некоторых растений семейства *Pinaceae***

| | Содержание жирнокислотных радикалов, моль % | | | | | | | | | | | | |
|-----|---|------|------|--------------|------|------|--------------|------|------|------|------|--------------|------|
| | <i>Abies</i> | | | <i>Picea</i> | | | <i>Pinus</i> | | | | | <i>Larix</i> | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Х | 18,6 | 20,6 | 20,6 | 26,8 | 31,2 | 27,8 | 5,2 | 25,5 | 27,9 | 9,6 | 0,5 | 31,4 | 31,6 |
| Л | 55,6 | 48,6 | 53,8 | 55,8 | 55,1 | 55,2 | 68,7 | 50,4 | 56,5 | 68,9 | 51 | 47,9 | 50 |
| О | 22,9 | 27,3 | 22,4 | 14,9 | 12,7 | 15,5 | 20,9 | 22,9 | 15,3 | 18,2 | 39,5 | 20,4 | 17,2 |
| П+С | 2,9 | 3,5 | 3,2 | 2,5 | 1 | 1,5 | 5,2 | 1,2 | 0,3 | 3,3 | 9 | 0,3 | 1,2 |

Примечание. Радикалы кислот: Х – 5Z-, 9Z-, 12Z-октадекатриеновой (пиноленовой), Л – 9Z-, 12Z-октадекадиеновой (линолевой), О – 9Z-октадекадиеновой (олеиновой), П – гексадекановой (пальмитиновой), С – октадекановой (стеариновой). 1 – 13 – см. прим. к табл. 1.

У сосен состав масел семян не столь однороден. Для масел семян сосен секции *Cembra* высокое содержание пиноленовой кислоты в целом характерно. Но в упоминавшемся ранее масле семян *P. pinea* обнаружено следовое содержание этой кислоты, лишь порядка 5 % ее содержится в масле *P. halepensis* [7]. Известны и другие виды сосен с относительно невысоким содержанием пиноленовой кислоты [8].

В табл. 1 и 2 представлены данные исследования состава масел семян двух сосен, шишки которых были приобретены на рынке Сочи под названием кедр кавказский и кедр крымский. Морфологически эти шишки (и семена) не отличались от шишек сосны сибирской. Но, судя по химическому составу масел (рис. 2), они вряд ли могут принадлежать к секции *Cembra*.

Наконец, по виду хроматограммы особенно выделяется масло семян кедра ливанского (рис. 3). Впрочем, триглицериды этого масла по методу инкрементов идентифицируются легко. Основное отличие масла – в необычно высоком по сравнению с маслами остальных рассматриваемых растений содержании радикалов олеиновой кислоты. В принципе полученные результаты для этого масла соответствуют литературным данным [9]; поскольку использованные при анализе плоды были недозрелыми, вероятно, вследствие этого содержание триглицерида X₂L оказалось высоким.

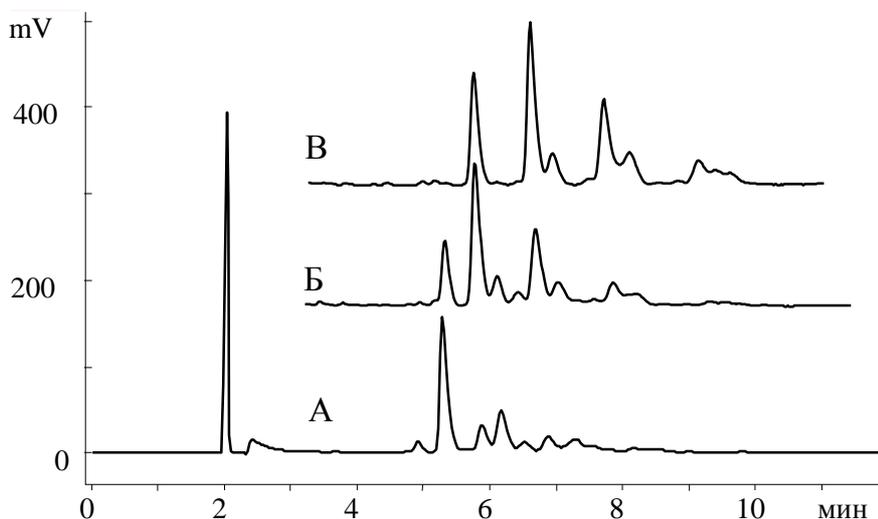


Рис. 2. Разделение триглицеридов масел семян некоторых сосен
Б – сосна №10 (крымская), В – №11 (кавказская) на фоне А – сосны обыкновенной.

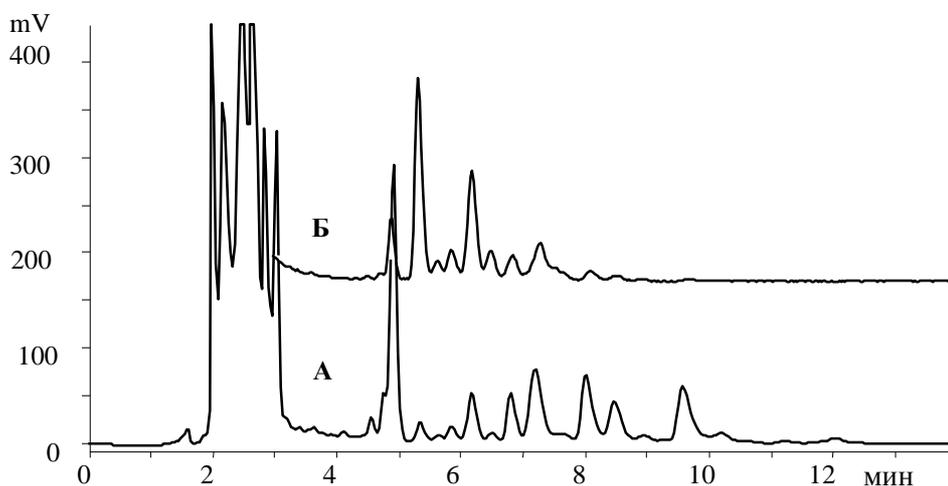


Рис. 3. Разделение триглицеридов масел семян кедра ливанского:
А – масло семян кедра ливанского; Б – масло семян лиственницы сибирской

Выводы

С использованием метода обращенно-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием и применением инкрементного подхода исследован триглицеридный и рассчитан жирнокислотный состав масел семян некоторых растений семейства *Pinaceae*.

Установлено, что все исследованные масла являются высоконенасыщенными. Основными кислотами, образовавшими масла, являются линолевая (примерно 50 моль% и более); на олеиновую и пиноленовую приходится 15 – 20 моль % и 0,4 – 30 моль % соответственно.

Установлено, что в маслах семян некоторых видов трибы сосновые содержание октадекатриеновой кислоты может быть снижено до полного отсутствия.

Список литературы

1. Чавчавадзе У.С., Яценко-Хмелевский А.А. Семейство сосновые (*Pinaceae*) // Жизнь растений: в 6 т. – М.: Просвещение, 1978. – Т.4. – С. 350-374.
2. Озерова В.М. Кедровое масло против склероза и хронической усталости. – СПб.: ИД «Весь», 2006. – 128 с.
3. Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Исследование триглицеридного состава масла *Pinus Sibirica* Du Tour. // Химия природн. соединен. – 2003. – № 2. – С. 126-128.
4. Wolff R.L., Marpeau A.M. Delta5-Olefinic Acids in the Edible Seeds of Nut Pines (*Pinus cembroides edulis*) from the United States // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1997. – V. 74. – P. 613-614.
5. Blaise P., Tropini V., Farines M., Wolff R.L. Positional Distribution of Delta5-Acids in Triacylglycerols from Conifer Seeds As Determined by Partial Chemical Cleavage // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 1977. – V. 74. – P. 165-168.
6. Wolff R.L., Lavalie O., Pedrono F., Pasquier E., Deluc L.G., Marpeau A.M., Aitzetmuller K. Fatty acid composition of *Pinaceae* as taxonomic markers. // Lipids. – 2001. – V. 36. – P. 439-451.
7. Nasri N., Khaldi A., Hammami M., Triki S. Fatty acid composition of two Tunisian pine seed oil. // Biotechnol. Prog. – 2005. – V.21. – P. 998-1001.
8. Bagci E., Karaagacli Y. Fatty acid and tocopherol patterns of Turkish pines // Acta Biol. Cracov. – 2004. – V. 46. – P. 95-100.
9. Wolff R.L., Deluc L.G., Marpeau A.M., Comps B. Chemotaxonomic differentiation of conifer families and genera based on the seed oil fatty acid compositions: multivariate analyses. // Trees. – 1997. – V. 12. – P. 57-65.

TRIGLYCERIDES OF SOME CONIFER PLANT SEED OILS

V.I. Deineka, I.S. Efimova, A.V. Turtygin, V.N. Sorokopudov

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Triglyceride as well as fatty acid composition of seed oils of some conifer (*Pinaceae*) plants have been determined by means of reversed-phase HPLC with RI-detection. 5Z, 9Z, 12Z-octadecatienoic (pinolenic) acid was shown to account for some 20-30 mole % of the acids of the most seed oil under investigation. Triglycerides with more than one radical of pinolenic acid are not characteristic for the oils. For some oils of that of *Pinaceae* tribe the decrease of pinolenic acid content till the absence is not improbable.

Key words: HPLC, seed oils, triglycerides, composition, *Pinaceae*.

УДК 543.645.9:637.07

ПИЩЕВОЙ ДИЗАЙН: ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ КСАНТОФИЛЛОВ В ЖЕЛТКЕ КУРИНЫХ ЯИЦ

Л.А. Дейнека, А.А. Шапошников, С.М. Вострикова, В.И. Дейнека

Белгородский государственный университет, Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе спектрофотометрическими и хроматографическими методами исследовано накопление ксантофиллов в желтке куриных яиц. Установлено, что среднее содержание каротиноидов в образцах